

明細書

ブロック共重合体及びその用途

技術分野

本発明は、ブロック共重合体に関し、高分子電解質、なかでも燃料電池用として好適に用いられるブロック共重合体及びその用途に関する。

背景技術

一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として、プロトン伝導性を有する高分子すなわち高分子電解質が用いられている。例えば、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとする、側鎖に超強酸としてのパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルカンである脂肪族系高分子を有効成分とする高分子電解質が、燃料電池用の膜材料、イオン交換成分として用いた場合に発電特性が優れることから従来主に使用されてきている。しかしながらこの種の材料は非常に高価であること、耐熱性が低いこと、膜強度が低く何らかの補強をしないと実用的でないことなどの問題が指摘されている。

こうした状況において、上記高分子電解質に替わり得る安価で特性の優れた高分子電解質の開発が近年活発化してきている。

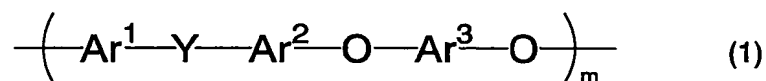
例えば、スルホン酸基が実質的に導入されていないセグメントおよびスルホン酸基が導入されたセグメントを有するブロック共重合体であって、前者のセグメントがポリエーテルスルホンからなり、後者のセグメントがジフェニルスルホンとスルホン酸基を有するビフェノールとのエーテル結合体を繰返し単位とするブロック共重合体が提案されている（特開 2003-031232 号公報）。

しかしながら、上記のようなブロック共重合体は、燃料電池等の高分子電解質として、十分満足し得るものではなく、より優れた性能を示す共重合体が望まれていた。

発明の開示

本発明者等は、燃料電池等の高分子電解質として、より優れた性能を示すブロック共重合体を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、酸基が導入されたセグメントとして、ジフェニルスルホンやベンゾフェノン骨格部分に酸基を有するブロック共重合体が、高分子電解質、中でも燃料電池のプロトン伝導膜として、成膜性、耐酸化性や耐ラジカル性や耐加水分解性などの化学的安定性、膜の機械的強度、耐水性、及びプロトン伝導度などの諸特性において、優れた性能を示すことを見出すとともに更に種々の検討を加え、本発明を完成した。

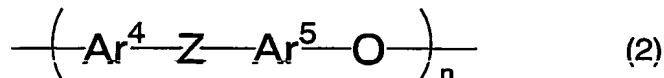
すなわち本発明は、[1]酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントとをそれぞれ一つ以上を有するブロック共重合体であって、酸基を有するセグメントが、下記一般式(1)



(式中、mは10以上の整数を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。 Ar^1 、 Ar^2 のいずれか少なくとも一つは酸基を有し、 Ar^3 は酸基を有していても有していなくても良い。Yは、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、セグメント中の各Yは独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。)

で表され、

酸基を実質的に有さないセグメントが下記一般式(2)



(式中、nは10以上の整数を表し、 Ar^4 、 Ar^5 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基又はフルオロ基で置換されていても良い。Zは、 $-\text{CO}-$ また

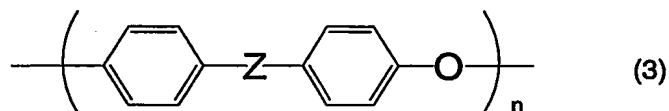
は $-SO_2-$ を表すが、セグメント中の各Zは独立に $-CO-$ または $-SO_2-$ を表す。)

で表される繰返し構造を含むことを特徴とするブロック共重合体を提供するものである。

また、本発明は、[2] 酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントの重量組成比が、5 : 95 ~ 40 : 60であることを特徴とする上記[1]のブロック共重合体を提供するものである。

さらに本発明は、[3]酸基が、強酸基又は超強酸基であることを特徴とする上記[1]乃至[2]いずれかのブロック共重合体、

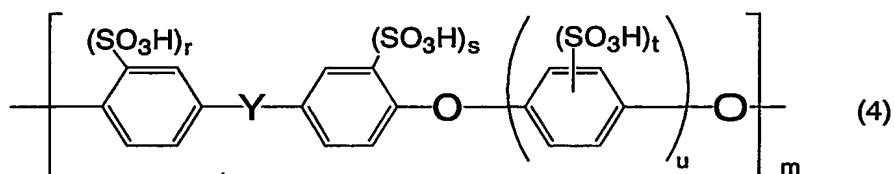
[4]酸基を実質的に有さないセグメントが、下記一般式(3)



(式中、n、及び、Zは前記の意味を表す。)

で表されることを特徴とする上記[1]乃至[3]いずれかのブロック共重合体、

[5]酸基を有するセグメントが、下記一般式(4)



(式中、m及びYは前記と同じ意味を表す。r、sはそれぞれ独立に0または1を表すが、 $r+s$ は1または2である。uは1または2を、tは0、1または2を表す。)

で表されることを特徴とする[4]に記載のブロック共重合体。

[6]イオン交換容量が、 $0.8 \text{ meq/g} \sim 2.4 \text{ meq/g}$ であることを特徴とする上記[1]乃至[5]いずれかの共重合体、

[7]上記[1]乃至[6]いずれかの共重合体を有効成分とする高分子電解質、

[8]上記[7]の高分子電解質を用いてなることを特徴とする高分子電解質膜、

[9]上記[7]の高分子電解質と多孔質基材とを用いてなることを特徴とする

高分子電解質複合膜、

[10]上記[7]の高分子電解質を用いてなることを特徴とする触媒組成物、
[11]上記[8]の高分子電解質膜、[9]の高分子電解質複合膜、上記[10]の触媒組成物から選ばれる少なくとも1種を用いてなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池等を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のブロック共重合体は、酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントとをそれぞれ一つ以上を有するブロック共重合体であって、酸基を有するセグメントが、式(1)で表される繰返し構造で構成されることすなわち $A r^1$ 、 $A r^2$ のいずれか少なくとも一つは酸基を有することを特徴とする。 $A r^3$ は酸基を有していても有していなくても良い。

式(1)における $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ は互いに独立に2価の芳香族基を表すが、2価の芳香族基としては、フェニレン、ナフチレン、ビフェニリレン、フルオレンジイルなどの炭化水素系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロ芳香族基などが挙げられる。好ましくは、2価の炭化水素系芳香族基である。

ここで、2価の芳香族基は、置換基を有することもある炭素数1～10のアルキル基、置換基を有することもある炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有することもある炭素数6～10のアリール基、置換基を有することもある炭素数6～10のアリールオキシ基等で置換されていても良く、置換基を有することもある炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、アリル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、2，2-ジメチルプロピル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、2-メチルペンチル、2-エチルヘキシル等の炭素

数1～10のアルキル基、及びこれらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアルキル基等が挙げられる。

置換基を有することもある炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、*n*-ブチルオキシ、*sec*-ブチルオキシ、*tert*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*n*-ペンチルオキシ、2, 2-ジメチルプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、2-メチルペンチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等の炭素数1～10のアルコキシ基、及びこれらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアルコキシ基等が挙げられる。

また置換基を有することもある炭素数6～10のアリール基としては、例えばフェニル、ナフチル等の炭素数6～10のアリール基、及びこれらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアリール基等が挙げられる。

置換基を有することもある炭素数6～10のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ、ナフチルオキシ等の炭素数6～10のアリールオキシ基、及びこれらの基にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトリル基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ、フェニル、ナフチル、フェノキシ、ナフチルオキシなどが置換したアリールオキシ基等が挙げられる。

式(1)における Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、上記のような置換基を有すること

ある2価の芳香族基を表すが、なかでも Ar^1 、 Ar^2 としてはフェニレンがより好ましく、 Ar^3 としてはフェニレン、ピフェニリレン等がより好ましい。

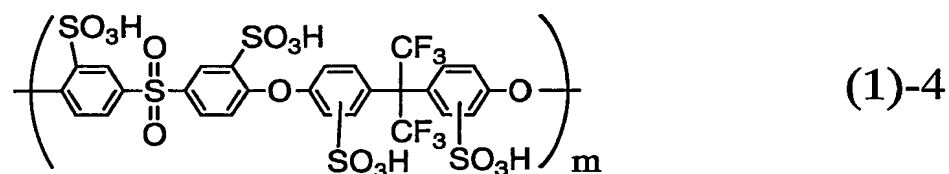
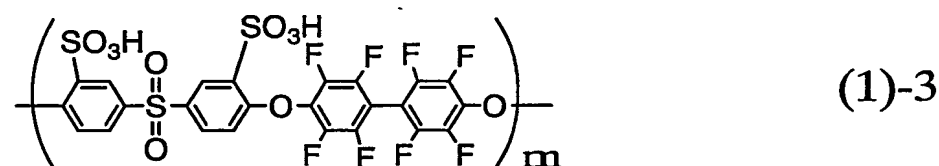
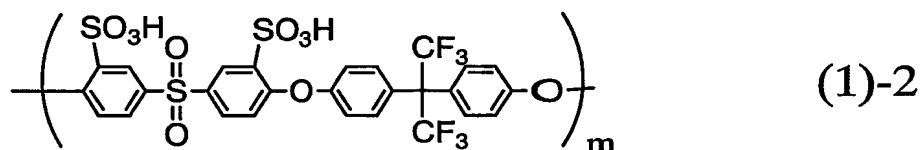
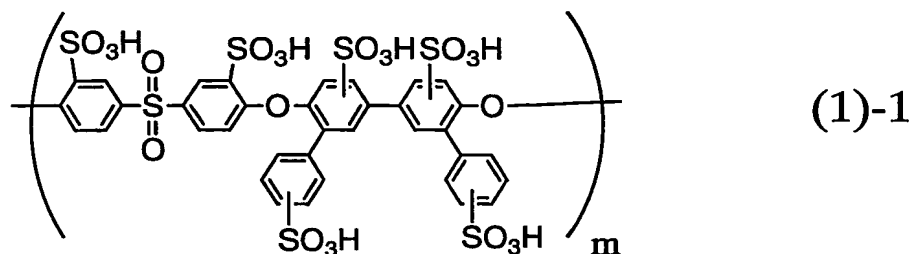
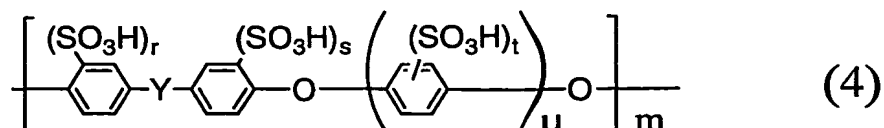
本発明においては、上記のような Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 のうち、 Ar^1 、 Ar^2 のいずれか少なくとも一つは酸基を有していることを特徴とする。 Ar^3 は酸基を有していても有していなくても良いが、有していることが好ましい。

ここで、酸基としては、例えば、カルボン酸、ホスホン酸等の弱酸基、スルホン酸等の強酸基、パーフルオロアルキレンスルホン酸、パーフルオロフェニレンスルホン酸、パーフルオロアルキレンスルホニルイミド等の超強酸基などが挙げられる。中でも強酸の基、超強酸の基が好ましく、例えば、スルホン酸、パーフルオロアルキレンスルホン酸、パーフルオロフェニレンスルホン酸などが好適に用いられる。

かかる酸基量は、該繰返し単位を構成する式(1)中の芳香環1個当たり平均0.5個以上であることが好ましく、とりわけ実質的に全ての芳香環に1個ずつであることが好ましい。

また、式(1)におけるYは、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表す。なおセグメント中の各Yは、互いに独立に $-CO-$ または $-SO_2-$ を表すが、全て同一であることが好ましい。

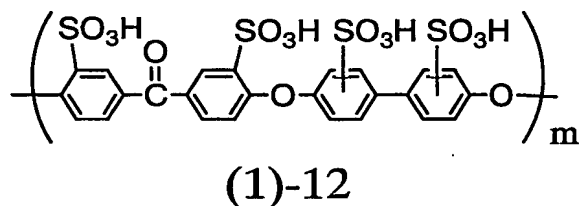
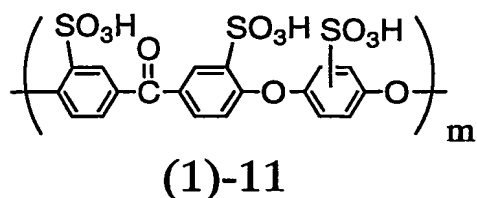
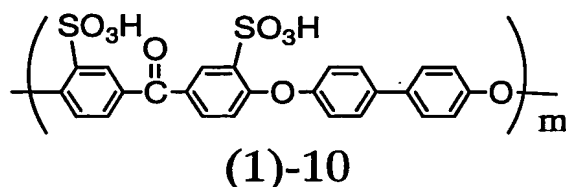
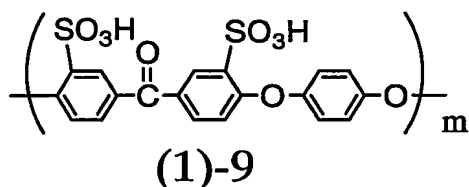
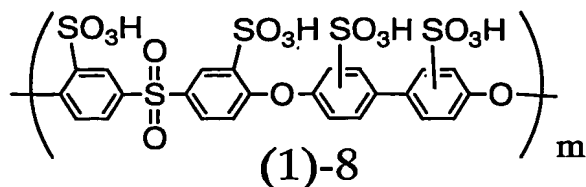
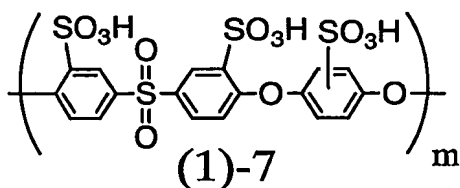
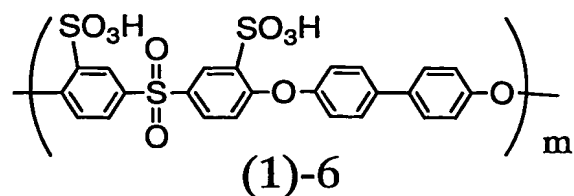
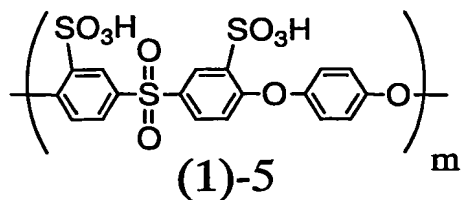
一般式(1)で表されるセグメントの好ましい例としては、例えば、以下の式(4)、(1)-1～(1)-4セグメントが挙げられる。より好ましくは式(4)のセグメントである。



(式中、m及びYは前記と同じ意味を表す。r、sはそれぞれ独立に0または1を表すが、r + sは1または2である。uは1または2を、tは0、1または2を表す。)

ここで、式(4)のセグメントの代表例としては、例えば以下のものが挙げられる。

なお、式中、mは前記と同じ意味を表す。



本発明のブロック共重合体は、上記のような酸基を有するセグメントを含有することを特徴とするものであるが、かかるセグメントの他に前記式(2)で表される酸基を実質的に有さないセグメントを含有する。

ここで酸基を実質的に有さないセグメントとしては、セグメントを構成する繰返し単位当り酸基の含有量が平均0.1個以下であるものが挙げられる。

また式(2)における Ar^4 、 Ar^5 は、互いに独立に2価の芳香族基を表し、その代表例としては、例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン等の2価の単環性芳香族基、1,3-ナフタレンジイル、1,4-ナフタレンジイル、1,5-ナフタレンジイル、1,6-ナフタレンジイル、1,7-ナフタレンジイル、2,6-ナフタレンジイル、2,7-ナフタレンジイル等の2価の縮環系

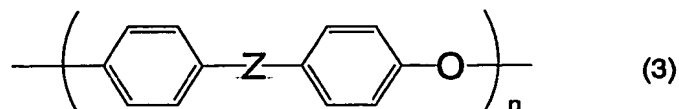
芳香族基、3, 3'-ビフェニリレン、3, 4'-ビフェニリレン、4, 4'-ビフェニリレン等の2価のビフェニリレン基などが挙げられる。

これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基又はフルオロ基で置換されていても良く、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基の具体例としては、上記 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 におけるものと同様のものが挙げられる。

中でも、 Ar^4 、 Ar^5 としては無置換であるか、フルオロ基で置換されている場合が好ましい。

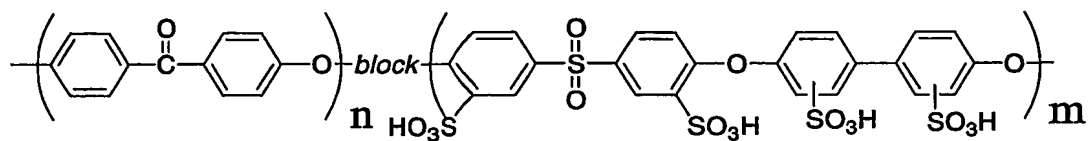
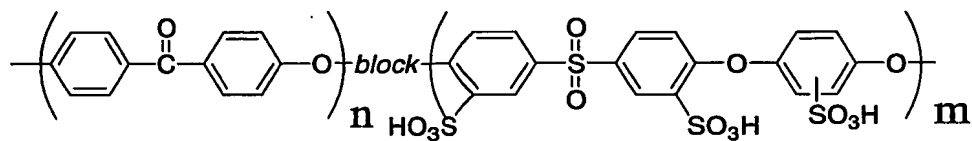
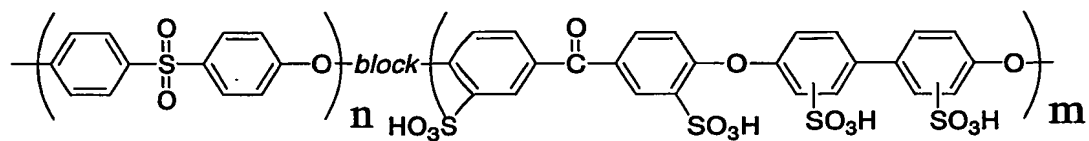
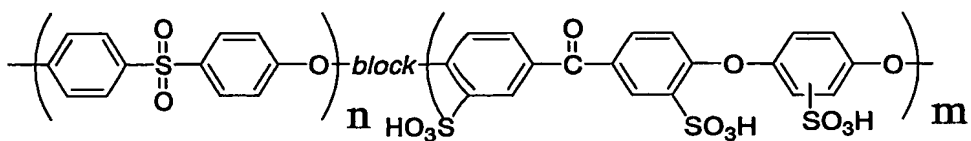
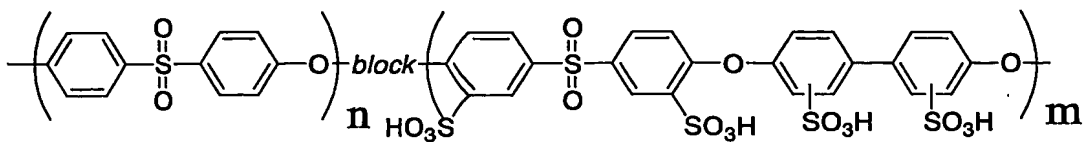
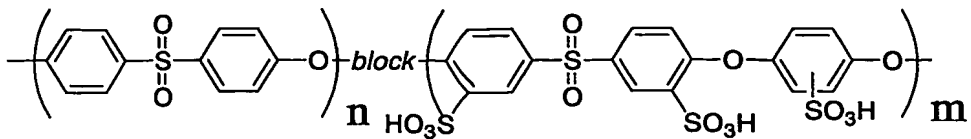
また、式(2)におけるZは、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表す。セグメント中の各Zは独立に $-CO-$ または $-SO_2-$ を表すが、同一であることが好ましい。

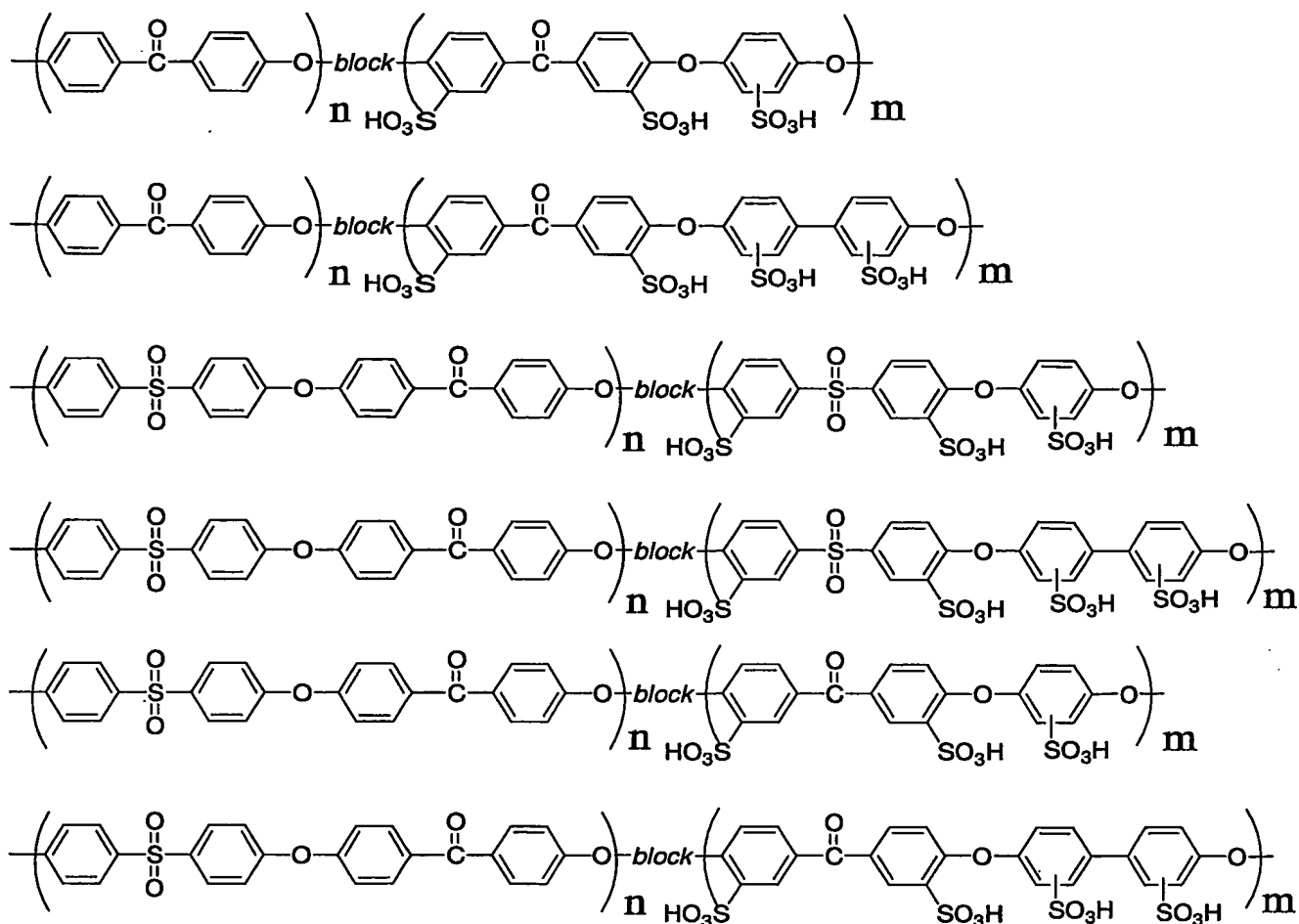
酸基を実質的に有さないセグメントの代表例としては、Zが、 $-CO-$ を表す場合は、例えば上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルケトンに由来するセグメントが挙げられ、Zが、 $-SO_2-$ を表す場合は、上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルスルホン等に由来するセグメントが挙げられ、両者を含む場合は、上記のような置換基で置換されていても良いポリエーテルケトンエーテルスルホン等に由来するセグメントが挙げられる。中でも、下記一般式(3)で示されるセグメントが好ましく使用される。



(式中、n、及び、Zは前記の意味を表す。)

本発明のブロック共重合体は、セグメントとして、上記のような酸基を有する式(1)のセグメントと、酸基を実質的に有さない式(2)のセグメントとを含むものであるが、その代表例としては、例えば以下のものが挙げられる。





本発明のブロック共重合体の製造方法としては、例えば、I. 式（１）のセグメントの未スルホ化体（以下、式（１）の未スルホ化セグメントと略称する）と式（２）のセグメントからなるブロック共重合体を製造した後、式（１）の未スルホ化セグメントに対応する部分に選択的に酸基を導入する方法、II. 式（１）のセグメントとして酸基が導入されたポリマーを製造した後、式（２）のセグメントからなるポリマーと結合させてブロック共重合体を得る方法、III. 上記の I と II を組み合わせる方法などが挙げられる。

ここで、I の方法における式（１）の未スルホ化セグメントと式（２）のセグメントからなるブロック共重合体は、式（１）の未スルホ化セグメントを有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲン原子であるかまたは末端の一方がヒドロ

キシ基もう一方がハロゲン原子であるポリマーと、式(2)のセグメントを有し、両末端がヒドロキシ基もしくはハロゲン原子であるかまたは末端の一方がヒドロキシ基もう一方がハロゲン原子であるポリマーとを組み合わせることで反応させることにより製造し得る。

例えば、a. 両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にハロゲン原子を有するポリマーとを塩基の作用下に求核置換的に縮合させる方法、b. 両末端にヒドロキシ基とハロゲン原子を一つずつ有するポリマーと両末端にヒドロキシ基とハロゲン原子を一つずつ有する別のポリマーとを塩基の作用下に求核置換的に縮合させる方法、c. 両末端にヒドロキシ基を有するポリマーと両末端にヒドロキシ基を有する別のポリマーとをデカフルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いて結合させる方法、d. 両末端にハロゲン原子を有するポリマーと両末端にハロゲン原子を有する別のポリマーとを4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなど連結基として働く化合物を用いるか、脱ハロゲン縮合反応により結合させる方法などが例示される。また、上記反応と同様の反応が起こりうる反応性基を有するポリマーおよびモノマーを重合反応させる方法によってブロック共重合体を製造し得る。

ここで、上記cのように連結基を使用してブロック共重合を製造する際、デカフルオロビフェニル、ヘキサフルオロベンゼン等の多官能性の連結基を用いた場合、反応条件を制御することで分岐構造を有するブロック共重合体を製造することができる。

この時、式(1)の未スルホ化セグメントを有するポリマーと式(2)のセグメントを有するポリマーの仕込み組成を変えることによって、直鎖構造のブロック共重合体と分岐構造を有するブロック共重合体とを作り分けることもできる。

式(1)の未スルホ化セグメントと式(2)のセグメントからなるブロック共重合体に、酸基を導入する方法としては、例えば、I-1. ブロック共重合体を

濃硫酸あるいは発煙硫酸に溶解あるいはサスペンドすることにより、もしくはブロック共重合体を有機溶媒に少なくとも部分的に溶解させた後、濃硫酸、クロロ硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄などを作用させることにより、スルホン酸基を導入する方法が挙げられる。

また前記IIの方法を用いて、すなわち式(1)のセグメントとして酸基が導入されたポリマーを製造した後、式(2)のセグメントからなるポリマーと結合させてブロック共重合体を製造する場合、例えば酸基が導入されたポリマーは、上記I-1の酸基導入方法に準拠して製造し得るし(II-1)、あらかじめ酸基を導入したモノマーを重合することにより製造し得る(II-2)。またブロック共重合体は、例えば前記と同様な方法により製造し得る。

ここで、式(1)のセグメントのような電子吸引基を有する芳香環に、一定量のスルホン酸基を厳密に制御して導入するためには、II-1の方法を用いるよりも、II-2の方法を用いる方が良好な結果を得ることができる。

上記方法等で得られたブロック共重合体はNMR、GPC、IR等で同定することができる。

かくして本発明のブロック共重合体を得られるが、ブロック共重合体全体中の酸基の含有量は、ブロック共重合体である高分子電解質1g当たり酸基0.1mmol~4.0mmol(イオン交換容量:0.1meq/g~4.0meq/g)が好ましく、中でもイオン交換容量で表して、0.8meq/g~2.4meq/gが特に好ましく、1.3meq/g~2.0meq/gがとりわけ好ましい。酸基含有量が少な過ぎるとプロトン伝導性が低くなり燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分になることがあり、一方、酸基含有量が多過ぎると耐水性が不良となることがあるので好ましくない。酸基の含有量は滴定法、NMR等により定量することができる。

また、酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントの重量組成比は特に制限はないが、通常3:97~70:30であり、5:95~40:6が好ましく、10:90~33:67がさらに好ましく、15:85~30:

70が特に好ましい。酸基を有さないセグメントが少な過ぎるとプロトン伝導性が低くなり燃料電池用の高分子電解質としての機能が不十分になることがあり、一方、酸基を有するセグメントが多過ぎると耐水性が不良となることがあるので好ましくない。

これらブロック共重合体全体の酸基含有量は、酸基を有するセグメントの酸基含有数および／またはブロック組成および／または各ブロックの数平均分子量を変えることにより任意に制御できる。

本発明のブロック共重合体の平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して5000～1000000が好ましく、中でも15000～200000のものが特に好ましい。

酸基を有するセグメントの平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して2000～100000が好ましく、中でも4000～50000のものが特に好ましい。また、酸基を実質的に有さないセグメントの平均分子量としては、ポリスチレン換算の数平均分子量で表して5000～200000が好ましく、中でも10000～100000のものが特に好ましい。

また本発明のブロック共重合体は、酸基を有するセグメント、及び酸基を実質的に有さないセグメントをそれぞれ一つ以上有するが、少なくともどちらか一方を二つ以上有する場合や、さらには両セグメントをそれぞれ二つ以上有する場合のような所謂マルチブロックになっている場合が特に好ましい。

次に、本発明のブロック共重合体を燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する場合について説明する。

この場合は、本発明のブロック共重合体は、通常フィルムの形態で使用されるが、フィルムへ転化する方法に特に制限はなく、例えば溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましく使用される。

具体的には、共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、共重合体を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N，N

ージメチルホルムアミド、N，Nージメチルアセトアミド（DMAc）、Nーメチルー2ーピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、1，2ージクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルスルホキシド、N，Nージメチルホルムアミド、N，Nージメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン等がポリマーの溶解性が高く好ましい。

フィルムの厚みは、特に制限はないが10～300 μm が好ましく、20～100 μm が特に好ましい。10 μm より薄いフィルムでは実用的な強度が十分でない場合があり、300 μm より厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスの特性が低下する傾向にある。膜厚は溶液の濃度および基板上への塗布厚により制御できる。

またフィルムの各種物性改良を目的として、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等を本発明のブロック共重合体に添加することができる。また、同一溶剤に混合共キャストするなどの方法により、他のポリマーを本発明の共重合体と複合アロイ化することも可能である。

燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。また、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。

また、高分子電解質膜の強度や柔軟性、耐久性のさらなる向上のために、本発明の高分子電解質を多孔質基材に含浸させ複合化することにより、複合膜とすることも可能である。複合化方法は公知の方法を使用し得る。多孔質基材としては

上述の使用目的を満たすものであれば特に制限は無く、例えば多孔質膜、織布、不織布、フィブリル等が挙げられ、その形状や材質によらず用いることができる。

本発明のブロック共重合体を用いた高分子電解質複合膜を高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、多孔質基材は、膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、孔径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、空隙率が $20 \sim 98\%$ 、好ましくは $40 \sim 95\%$ である。

多孔質基材の膜厚が薄すぎると複合化後の強度補強の効果あるいは、柔軟性や耐久性を付与するといった補強効果が不十分となり、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなる。また膜厚が厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた複合膜が固体高分子型燃料電池の隔膜として不十分なものとなる。孔径が小さすぎると高分子固体電解質の充填が困難となり、大きすぎると高分子固体電解質への補強効果が弱くなる。空隙率が小さすぎると固体電解質膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔質基材自体の強度が弱くなり補強効果が低減する。

耐熱性の観点や、物理的強度の補強効果を鑑みれば、脂肪族系、芳香族系高分子または、含フッ素高分子が好ましい。

次に本発明の燃料電池について説明する。高分子電解質を用いる燃料電池としては、例えば水素ガスを燃料とした固体高分子型燃料電池や、メタノールを燃料として直接供給するダイレクトメタノール型固体高分子型燃料電池があるが、本発明の共重合体はそのどちらにも好適に用いることができる。

本発明の燃料電池は本発明の共重合体を高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜として使用したものや、本発明の高分子電解質を触媒層中の高分子電解質として使用したものなどを挙げることができる。

本発明の共重合体を高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜として使用した燃料電池は、高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜の両面に、触媒とガス拡散層を接合することにより製造することができる。ガス拡散層としては公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布、カーボ

ン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

ここで触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。また、カーボンに担持された白金を、高分子電解質としてのパーフルオロアルキルスルホン酸樹脂のアルコール溶液と共に混合してペースト化したものを、ガス拡散層および／または高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜に塗布・乾燥することにより触媒層が得られる。具体的な方法としては例えば、J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

本発明の共重合体を触媒層中の高分子電解質として使用した燃料電池としては、前述の触媒層を構成するパーフルオロアルキルスルホン酸樹脂の代わりに本発明の共重合体を用いたものを挙げることができる。本発明の共重合体を用いて触媒層を得る際に用いることができる溶媒としては、前述の共重合体を製膜する際に使用できる溶媒として挙げたものと同じものを挙げることができる。本発明の共重合体を用いた触媒層を使用する場合、高分子電解質膜は本発明の共重合体を用いた膜に限定されずに公知の高分子電解質膜を用いることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

分子量の測定：

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、下記条件でポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）を測定した。

GPC測定装置 TOSOH社製 HLC-8220
 カラム Shodex社製 KD-80Mを2本直列に接続
 カラム温度 40℃
 移動相溶媒 DMAc (LiBrを10mmol/dm³になるように添加)

溶媒流量 0.5mL/min

プロトン伝導度の測定：

温度80℃、相対湿度90%の条件で交流法で測定した。

イオン交換容量の測定：

滴定法により求めた。

【0001】

メタノール透過係数の測定：

セルAとセルBからなるH字型隔膜セルの中央に、測定する高分子電解質膜を挟持させ、セルAに10wt%濃度のメタノール水溶液を、セルBに純水を入れ、23℃において、一定時間後のセルA、B中のメタノール濃度を分析し、メタノール透過係数D (cm²/sec) を下式により求めた。

$$D = \{ (V \times l) / (A \times t) \} \times \ln \{ (C_1 - C_m) / (C_2 - C_n) \}$$

ここで、

V：セルB中の液の容量 (cm³)、

l：電解質膜の膜厚 (cm)、

A：電解質膜の断面積 (cm²)、

t：時間 (sec)

C₁：t=1におけるセルB中の溶質濃度 (mol/cm³)、

C₂：t=2におけるセルB中の溶質濃度 (mol/cm³)、

C_m：t=1におけるセルA中の溶質濃度 (mol/cm³)、

C_n：t=2におけるセルA中の溶質濃度 (mol/cm³)、

ここで、メタノール透過量は十分に小さいとし、Vは初期の純水容量で一定値

とし、また、 $C_a = C_b =$ 初期濃度（10wt%）としてメタノール透過係数Dを求めた。

発電特性評価

高分子電解質膜および／または高分子電解質複合膜の両面に、繊維状のカーボンに担持された白金触媒と集電体としての多孔質性のカーボン織布を接合した。該ユニットの一面に加湿酸素ガス、他面に加湿水素ガスを流し発電特性を測定した。

多孔質基材

特開2002-309024に準じて製造した下記のポリエチレン製多孔質膜を用いた。平均細孔直径は、バブルポイント法 ASTM F316-86で求めた値を示した。

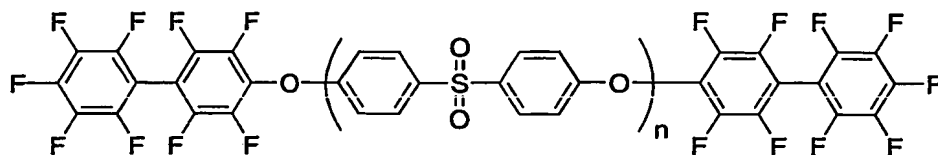
ポリエチレン製多孔質膜A：平均細孔直径 $d = 60 \text{ nm}$

参考例1

ポリエーテルスルホン（フッ素末端型）の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、窒素雰囲気下、スミカエクスセルPES4003P（住友化学工業製、水酸基末端型のポリエーテルスルホン）を1000g、炭酸カリウム7.59g、DMAc2500ml、およびトルエン500mlを加え、160℃にて加熱攪拌して共沸脱水した。室温にて放冷後、デカフルオロビフェニル53.6gを加え80℃にて3.5時間加熱攪拌した。反応液を大量の水に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノール／アセトン混合溶媒で洗浄後、80℃にて乾燥してフッ素末端型の下記ポリマー（以下P1）を得た。

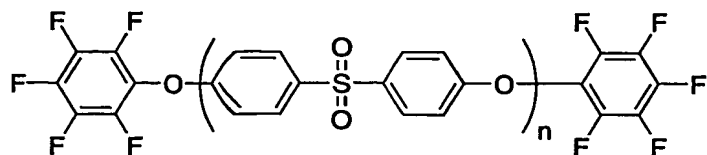
$M_n = 3.2 \times 10^4$



参考例 2

ポリエーテルスルホン（フッ素末端型）の製造

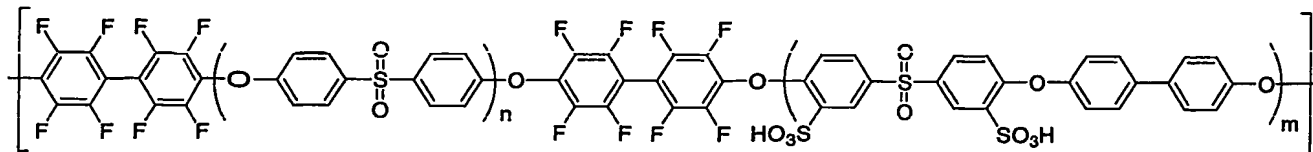
デカフルオロビフェニルをヘキサフルオロベンゼンに変えた以外は参考例 1 に準拠してフッ素末端型の下記ポリマー（以下 P 2）を得た。Mn = 5.1×10^4



実施例 1

ブロック共重合体 a の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 1.52 g (8.16 mmol)、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム 3.92 g (7.99 mmol)、炭酸カリウム 1.24 g (8.97 mmol) を加え、DMSO 100 mL およびトルエン 30 mL を添加した。その後バス温 140℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、170℃ にて 5 時間保温攪拌することで、親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで放冷した後、参考例 1 に準拠して合成したフッ素末端型ポリエーテルスルホン（P 1）6.7 g を加え、その後 80℃ にて 10 時間保温攪拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で洗浄濾過を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、9.43 g の下記ブロック共重合体 a を得た。



Mn 1.2×10^5

イオン交換容量 1.04 meq/g

プロトン伝導度 $2.22 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

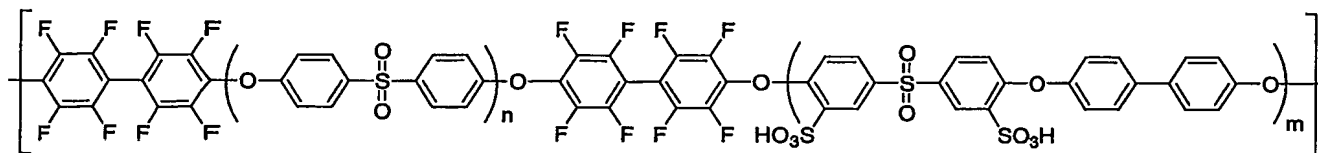
イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は30 : 70と算出された。

実施例 2

ブロック共重合体 b の製造

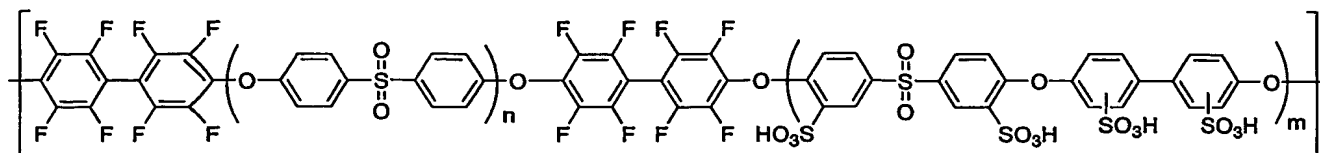
共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 1.9 g (10.2 mmol)、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム 4.91 g (10 mmol)、炭酸カリウム 1.48 g (10.71 mmol) を加え、DMSO 90 mL およびトルエン 30 mL を添加した。その後バス温 150℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、170℃ にて5時間保温攪拌することで、親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで放冷した後、参考例 1 に準拠して合成したフッ素末端型ポリエーテルスルホン (P1) 9 g を加え、その後 140℃ にて3時間保温攪拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で洗浄濾過を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、12.42 g の下記ブロック共重合体 b を得た。

$M_n = 9.9 \times 10^4$



ブロック共重合体 c の製造

上記ブロック共重合体 b 5.00 g を濃硫酸 100 mL に溶解させ、室温にて48時間スルホ化を行い、常法で精製し、4.50 g のブロック共重合体 c を得た。このものの高分解能 NMR 解析の結果、下記の構造を有することを確認した。



$$M_n = 1.1 \times 10^5$$

$$\text{イオン交換容量} \quad 1.51 \text{ meq/g}$$

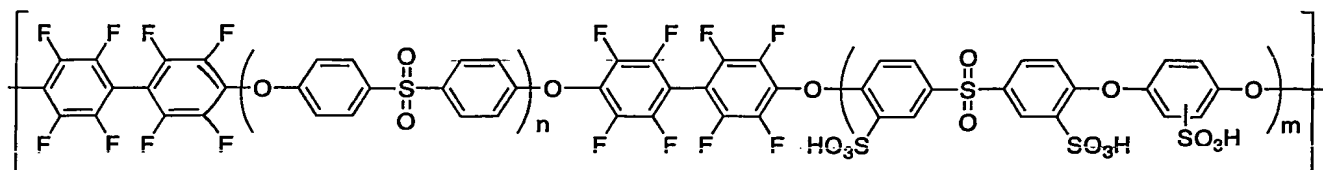
$$\text{プロトン伝導度} \quad 1.11 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$$

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は27 : 73と算出された。

実施例 3

ブロック共重合体 d の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム 4.63 g (20.3 mmol)、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム 9.81 g (20 mmol)、炭酸カリウム 3.09 g (22.4 mmol) を加え、DMSO 140 mL およびトルエン 50 mL を添加した。その後バス温 140℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、170℃ にて 5 時間保温撹拌することで、親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで十分に放冷した後、参考例 1 に準拠して合成したフッ素末端型ポリエーテルスルホン (P1) 13.00 g を加え、その後 80℃ にて 30 時間保温撹拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で濾過洗浄を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、18.03 g の下記ブロック共重合体 d を得た。



$$M_n \quad 1.0 \times 10^5$$

イオン交換容量 1.76 meq/g

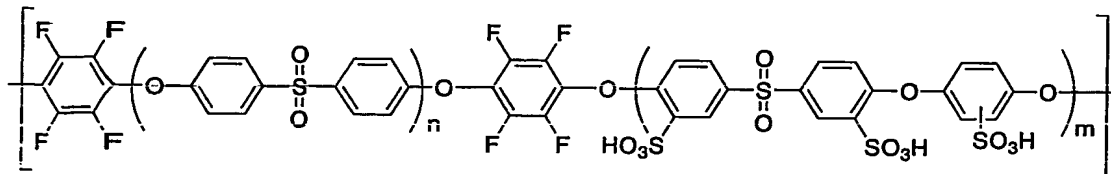
プロトン伝導度 1.72×10^{-1} S/cm

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は33：67と算出された。

実施例 4

ブロック共重合体 e の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム 3.95 g (17.29 mmol)、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム 8 g (16.31 mmol)、炭酸カリウム 2.48 g (17.98 mmol) を加え、DMSO 50 mL およびトルエン 30 mL を添加した。その後バス温 150℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、150℃ にて7時間保温攪拌することで、親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで放冷した後、参考例 2 に準拠して合成したフッ素末端型ポリエーテルスルホン (P2) 13.78 g を DMSO 60 mL に溶解させた溶液を加え、その後 140℃ まで昇温させながら合計 47 時間保温攪拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で濾過洗浄を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、14.08 g の下記ブロック共重合体 e を得た。



$$M_n = 7.2 \times 10^4$$

イオン交換容量 1.60 meq/g

プロトン伝導度 1.13×10^{-1} S/cm

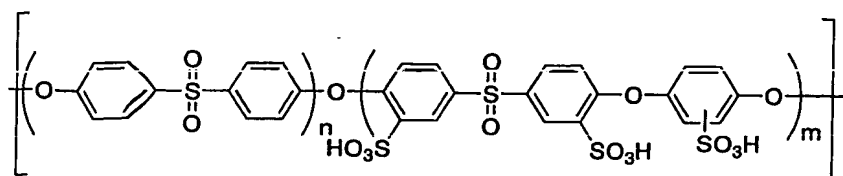
イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入さ

れていないセグメントの重量組成比は30 : 70と算出された。

実施例5

ブロック共重合体 f の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar雰囲気下、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム0.81g (3.55mmol)、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム2.6g (5.3mmol)、炭酸カリウム2.48g (3.69mmol)を加え、DMSO30mLおよびトルエン20mLを添加した。その後バス温150℃でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、140℃にて7時間保温撹拌することで、親水性オリゴマー溶液を得た。また、共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar雰囲気下、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン2.87g (11.47mmol)、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン2.46g (9.68mmol)、炭酸カリウム1.66g (12.01mmol)を加え、DMSO30mLおよびトルエン20mLを添加した。その後バス温150℃でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、140℃にて7時間保温撹拌することで、疎水性オリゴマー溶液を得た。続いて、反応液を室温まで放冷した後、得られた親水性オリゴマー溶液を疎水性オリゴマー溶液に加え、150℃まで昇温させながら合計13時間保温撹拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で濾過洗浄を繰返した後、60℃にて減圧乾燥して、7.06gの下記ブロック共重合体 f を得た。



$$M_n = 9.0 \times 10^4$$

$$\text{イオン交換容量} \quad 1.60 \text{ meq/g}$$

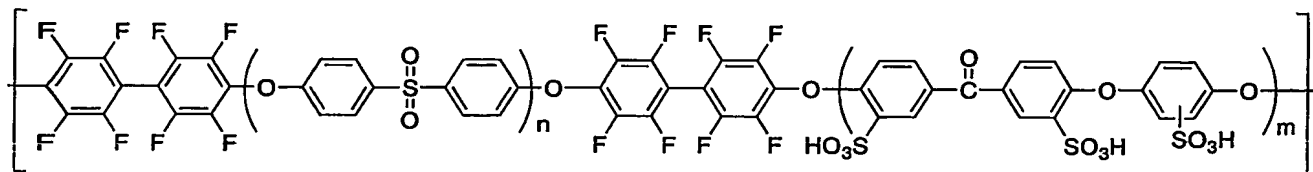
プロトン伝導度 $9.70 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は30 : 70と算出された。

実施例 6

ブロック共重合体 g の製造

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、Ar 雰囲気下、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム 2.69 g (11.77 mmol)、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン-3,3'-ジスルホン酸ジカリウム 5.11 g (11 mmol)、炭酸カリウム 1.69 g (12.24 mmol) を加え、DMSO 50 mL およびトルエン 30 mL を添加した。その後バス温 150℃ でトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水し、150℃ にて7時間保温撹拌することで、親水性オリゴマーを得た。続いて、反応液を室温まで十分に放冷した後、参考例 1 に準拠して合成したフッ素末端型ポリエーテルスルホン (P1) 10.25 g を DMSO 50 mL に溶解させた溶液を加え、その後 140℃ まで昇温させながら合計 34 時間保温撹拌した。反応液を放冷した後、大量の塩酸水に滴下し、生成した沈殿物を濾過回収した。さらに洗液が中性になるまで水で濾過洗浄を繰返した後、60℃ にて減圧乾燥して、14.63 g の下記ブロック共重合体 g を得た。



$M_n = 1.9 \times 10^5$

イオン交換容量 1.70 meq/g

プロトン伝導度 $1.14 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$

イオン交換容量から、酸基が導入されたセグメントと、酸基が実質的に導入されていないセグメントの重量組成比は30 : 70と算出された。

実施例 7

実施例 4 に準拠して製造したブロック共重合体（イオン交換容量 1.43 meq/g ）を NMP に溶解させ 25.5 wt\% の濃度の高分子電解質溶液を調製した。

次いで、ポリエチレン製多孔質膜 A をガラス板上に固定し、この上に上記の高分子電解質溶液を滴下した。ワイヤーコーターを用いて高分子電解質溶液を多孔質膜上に均一に塗り広げ、 0.3 mm クリアランスのバーコーターを用いて塗工厚みをコントロールし、 80°C で常圧乾燥した。その後 1 mol/L の塩酸に浸漬し、さらにイオン交換水で洗浄することによって高分子電解質複合膜を得た。

イオン交換容量 1.17 meq/g

プロトン伝導度 $7.96 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

燃料電池特性評価

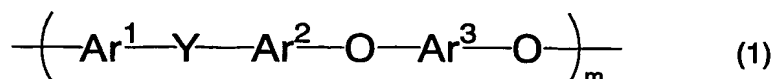
<u>電圧 E (V)</u>	<u>0.8</u>	<u>0.6</u>	<u>0.4</u>	<u>0.2</u>
<u>電流値 I (A/cm²)</u>	<u>0.17</u>	<u>0.17</u>	<u>1.10</u>	<u>1.40</u>
メタノール透過係数	$1.86 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$			

本発明のブロック共重合体は、高分子電解質、中でも燃料電池のプロトン伝導膜として、成膜性、耐酸化性や耐ラジカル性や耐加水分解性などの化学的安定性、膜の機械的強度、耐水性、及びプロトン伝導度などの諸特性において優れた性能を示す。とりわけプロトン伝導度に優れる。

そのうえ燃料電池のプロトン伝導膜として用いた場合、高い発電特性を示すので、本発明のブロック共重合体は高分子電解質として工業的に有利である。

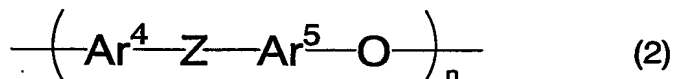
請求の範囲

1. 酸基を有するセグメント1以上と、酸基を実質的に有さないセグメント1以上からなるブロック共重合体であって、酸基を有するセグメントが、下記式(1)で表され、



(式中、 m は10以上の整数を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、これらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数6～10のアリールオキシ基で置換されていても良い。 Ar^1 、 Ar^2 のいずれか少なくとも一つは酸基を有し、 Ar^3 は酸基を有していても有していなくても良い。 Y は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、セグメント中の各 Y は独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。)、

酸基を実質的に有さないセグメントが下記式(2)で表される繰返し単位を含むブロック共重合体。



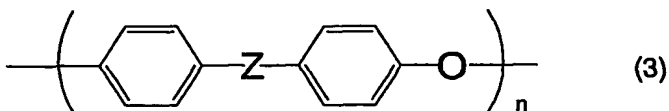
(式中、 n は10以上の整数を表し、 Ar^4 、 Ar^5 は互いに独立に2価の芳香族基を表し、ここでこれらの2価の芳香族基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基又はフルオロ基で置換されていても良い。 Z は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、セグメント中の各 Z は独立に $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。)

2. 酸基を有するセグメントと、酸基を実質的に有さないセグメントの重量組成比が、5 : 95～40 : 60である請求項1記載のブロック共重合体。

3. 酸基が、強酸基又は超強酸基である、請求項1乃至2のいずれかに記載の

ブロック共重合体。

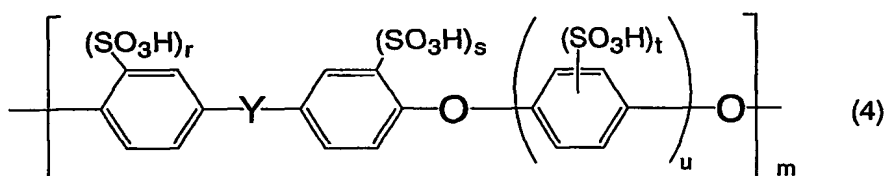
4. 酸基を実質的に有さないセグメントが、下記式 (3)



(式中、n、及び、Zは前記の意味を表す。)

で表される請求項1乃至3のいずれかに記載のブロック共重合体。

5. 酸基を有するセグメントが、下記式 (4)



(式中、m及びYは前記と同じ意味を表す。r、sはそれぞれ独立に0または1を表すが、 $r + s$ は1または2である。uは1または2を、tは0、1または2を表す。)

で表される請求項4に記載のブロック共重合体。

6. イオン交換容量が、 $0.8 \text{ meq/g} \sim 2.4 \text{ meq/g}$ である請求項1乃至請求項5いずれかの共重合体。

7. 有効成分として請求項1乃至6何れかに記載の共重合体を含む高分子電解質。

8. 請求項7に記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜。

9. 請求項7に記載の高分子電解質と多孔質基材とからなる高分子電解質複合膜。

10. 請求項7の高分子電解質からなる触媒組成物。

11. 請求項8の高分子電解質膜、請求項9の高分子電解質複合膜、請求項10の触媒組成物から選ばれる少なくとも1種からなる高分子電解質型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G75/23, C08G65/38, C08G81/00, H01M8/02, H01M8/10, H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G75/23, C08G65/38, C08G81/00, H01M8/02, H01M8/10, H01M4/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-292608 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0030], [0035]; example 1 (Family: none)	1-4, 6-11
X	WO 2003/046080 A (Ube Industries, Ltd.), 05 June, 2003 (05.06.03), Claims; page 28, line 25 to page 39, line 14; synthesis examples 3 to 5 & EP 1449886 A1 & JP 2003-206354 A & JP 2003-331647 A & JP 2004-031307 A	1-11
A	JP 2002-110174 A (Hitachi, Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims & US 2002/61431 A1 & US 2004/33407 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2004 (10.12.04)Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-211257 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 August, 1990 (22.08.90), Claims & US 5180750 A & EP 352798 A2	1-11
A	JP 3-41120 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 February, 1991 (21.02.91), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G75/23, C08G65/38, C08G81/00, H01M8/02, H01M8/10, H01M4/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G75/23, C08G65/38, C08G81/00, H01M8/02, H01M8/10, H01M4/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P 2003-292608 A (住友化学工業株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲、【0030】、【0035】、実施例1 (ファミリーなし)	1-4, 6-11
X	WO 2003/046080 A (宇部興産株式会社) 2003.06.05, 特許請求の範囲、第38頁第25行から第39頁第14行、合成例3-5 & EP 1449886 A1 & J P 2003-206354 A & J P 2003-331647 A & J P 2004-031307 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-110174 A (株式会社日立製作所) 2002.04.12, 特許請求の範囲 & US 2002/61431 A1 & US 2004/33407 A1	1-11
A	JP 2-211257 A (旭硝子株式会社) 1990.08.22, 特許請求の範囲 & US 5180750 A & EP 352798 A2	1-11
A	JP 3-41120 A (ダイセル化学工業株式会社) 1991.02.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11